

3. Help in Choosing Databases for Your Topic
4. Customer Services (telephone assistance, training, seminars, etc.)
5. Product Descriptions

Connections:

6. DIALOG(R) Document Delivery
7. Data Star(R)

(c) 2000 The Dialog Corporation plc All rights reserved.

/H = Help /L = Logoff /NOMENU = Command Mode

Enter an option number to view information or to connect to an online service. Enter a BEGIN command plus a file number to search a database (e.g., B1 for ERIC).

? b 347

```

29nov01 10:01:47 User106754 Session D3552.1
      $0.00      0.438 DialUnits FileHomeBase
$0.00 Estimated cost FileHomeBase
$0.08 SPRNTNET
$0.08 Estimated cost this search
$0.08 Estimated total session cost      0.438 DialUnits

```

File 347:JAPIO OCT 1976-2001/JUL(UPDATED 011105)

(c) 2001 JPO & JAPIO

*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed. Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

```

      Set  Items  Description
      ---  -
? s pn=jp 7792000
      S1      0  PN=JP 7792000
? s pn=jp7792000
      S2      0  PN=JP7792000
? s an=jp 7792000
      S3      1  AN=JP 7792000
? t 3/9/all

```

3/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00374535

COMBUSTION CYLINDER

```

PUB. NO.:      54-026535 [JP 54026535 A]
PUBLISHED:     February 28, 1979 (19790228)
INVENTOR(s):   SUGIYAMA TADASHI
APPLICANT(s):  SUGIYAMA TADASHI [000000] (An Individual), JP (Japan)
APPL. NO.:     52-092000 [JP 7792000]
FILED:         July 29, 1977 (19770729)
INTL CLASS:    [2] F23J-011/00
JAPIO CLASS:   24.2 (CHEMICAL ENGINEERING -- Heating & Cooling); 35.8 (NEW
ENERGY SOURCES -- Conservation)

```

PUBLISHED: April 15, 1988 (19880415)
INVENTOR(s): MITA HIRONARI
APPLICANT(s): SHIMADZU CORP [000199] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)
APPL. NO.: 61-232253 [JP 86232253]
FILED: September 30, 1986 (19860930)
INTL CLASS: [4] G01N-003/00
JAPIO CLASS: 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing)
JOURNAL: Section: P, Section No. 751, Vol. 12, No. 319, Pg. 91, August
30, 1988 (19880830)

ABSTRACT

PURPOSE: To reduce storage capacity by developing the power spectrum of a stored waveform to be generated into a Fourier spectrum, performing inverse Fourier transform, and generating a random waveform from found time-series data.

CONSTITUTION: A waveform generator 1 generates a preset waveform which is displaced corresponding to displacement data outputted by a computer 2 every time the displacement data arrives and then supplies it to a material testing machine 3. At this time, when the displacement data is determined by the computer 2, a power spectrum $G(\omega)$ is led out of a memory 4 while the number of displacement times is denoted as N to find the complex Fourier spectrum F of the spectrum $G(\omega)$, and this spectrum F is processed by inverse Fourier transform to obtain the time-series displacement data O . Here, the displacement data is generated until the number of data O reaches N to generate an infinite number of waveforms.

? s an=jp 8741775

S12 1 AN=JP 8741775

? t 12/9/all

12/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02593452

MOUNT METAL FITTING OF WALL MATERIAL

PUB. NO.: 63-210352 [JP 63210352 A]
PUBLISHED: September 01, 1988 (19880901)
INVENTOR(s): KIMURA KIYOSHI
APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [000583] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-041775 [JP 8741775]
FILED: February 24, 1987 (19870224)
INTL CLASS: [4] E04F-013/08; E04B-001/40
JAPIO CLASS: 27.2 (CONSTRUCTION -- Building)
? s an=jp 87238900
S13 0 AN=JP 87238900
? logoff

29nov01 10:09:49 User106754 Session D3552.2

\$20.06 1.832 DialUnits File347

\$4.20 4 Type(s) in Format 2

\$1.05 1 Type(s) in Format 3

\$4.50 3 Type(s) in Format 9

\$9.75 8 Types

①日本国特許庁
公開特許公報

④特許出願公開
昭52—92000

⑤Int. Cl.
D 06 M 11/00

識別記号

⑥日本分類
48 D 971

庁内整理番号
7051—47

④公開 昭和52年(1977)8月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑧殺菌性を有する繊維

①特 願 昭51—7932

②出 願 昭51(1976)1月29日

②発 明 者 鈴木三男

愛媛県伊予郡松前町筒井1451

②発 明 者 藤井滋

愛媛県伊予郡松前町筒井1455

①出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称

殺菌性を有する繊維

2. 特許請求の範囲

- (1) イオン交換性基を有する繊維において、イオン交換性基の一部もしくは全部が銅イオンまたは銀イオンと結合してなる殺菌性を有する繊維
- (2) イオン交換性基がスルホン基であり、かつその含有量が0.1〜3ミリ当量/g繊維である特許請求の範囲第1項記載の殺菌性を有する繊維
- (3) イオン交換性基を有する繊維がポリアクリロニトリル系繊維である特許請求の範囲第1項記載の殺菌性を有する繊維

3. 発明の詳細な説明

本発明は殺菌性を有する繊維に関するものである。

従来微量の銅イオンがあるものの微生物や生物に対して強い毒性、もしくはすぐれた殺菌作用を示

すことはよく知られている。たとえば水術に事致する緑藻の抑制に微量の銅イオンを添加することか行なわれている。また金属材料表面に存在する銅イオンの殺菌作用によつて銅製ドアノブが清潔(無菌状態)に保たれるといわれている。

殺菌作用を有する銅イオン濃度はPPb〜PPmのオーダーでよいといわれており、微量の銅イオンを徐々に供給してやれば殺菌効果は長期間にわたつて持続させることが可能となる。しかしながら、金銀銅を用いる方法はその用途に限定があり、緑青の発生もあつて好ましいものとはいえない。

本発明者らは先にイオン交換性のすぐれたアクリル繊維の製造方法を見出したが、この繊維に銅イオンまたは銀イオンを吸着させたところ、きわめて性能のすぐれた殺菌性繊維が得られることを見出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明は

- (1) イオン交換性基を有する繊維において、イオン交換性基の一部もしくは全部が銅イオンまたは銀イオンと結合してなる殺菌性を有す

る繊維

- (2) イオン交換性基がスルホン酸基であり、かつその含有量が0.1〜3ミリ当量/g繊維である特許請求の範囲第1項記載の殺菌性を有する繊維

- (3) イオン交換性基を有する繊維がポリアクリロニトリル系繊維である特許請求の範囲第1項記載の殺菌性を有する繊維

に関するものである。

本発明においてイオン交換性基としては銅、または銅イオンを結合するものであればよく、たとえばスルホン酸基、カルボン酸基、水酸基などがあるが特にスルホン酸基が好ましい。

本発明の殺菌性繊維はイオン交換性基と結合した銅イオンまたは銅イオンが極微細繊維表面から溶出し、これがすぐれた殺菌性を示すのである。繊維中に含まれる銅イオンまたは銅イオンは強くイオン結合されているため容易には溶出してこないが、イオン平衡によつて決まる極微細の銅イオンまたは銅イオンが溶出し、理論的には繊維中の

(3)

繊維形態が急激に低下するとともに、得られる繊維の糸質が悪化し、通常の方法では紡績あるいは編織が困難になることがある。

なお既にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどを適宜共重合できるのはもちろんであり、本発明に好適なポリマ組成として、たとえばメチルアクリレート0〜6モル%、不飽和スルホン酸塩0.6〜1.0モル%、グリシジルメタクリレート0〜2モル%、残りがアクリロニトリルからなる組成があげられる。

この種のポリマのように不飽和スルホン酸塩を共重合させるには有機溶媒中の溶液重合が好ましく採用され、有機溶媒としてはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが用いられる。また溶液法では凝固浴としてマグネシウム、カルシウムなどの多価金属塩の水溶液、あるいは水-有機溶媒系凝固浴に多価金属塩を添加したものが好ましく用いられるが、具体的には水か

(5)

銅イオンまたは銅イオンがほとんどなくなるまで十分な殺菌効果が持続できることになる。

しかも該繊維が通常の繊維に近い繊維物性を示すために種々の形態に加工できるメリットを有することも明らかになつた。

以下本発明をアクリル繊維から得られる殺菌性繊維に例をとつて詳細に説明すると、まず好適なアクリル繊維としては少なくとも60モル%のアクリロニトリルと、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリル酸またはメタクリル酸のスルホアルキルエステル、スルホアルキルアクリルアミド、スルホアルキルメタクリルアミド、あるいはこれらのアンモニウム、ナトリウム、カリウム塩などの不飽和スルホン酸誘導体とからなるアクリル系ポリマを繊維化したものである。

このとき不飽和スルホン酸誘導体の含有量は、0.1〜3ミリ当量/g繊維の範囲が好ましく、0.1ミリ当量/g繊維未満ではイオン交換性基として不足し、一方3ミリ当量/g繊維を越えると、

(4)

例として説明する。

このようにして得られるアクリル繊維は銅イオンまたは銅イオンを含む水溶液に浸漬することによつて銅イオンまたは銅イオンを含有する殺菌性繊維とすることができる。

たとえば上記アクリル繊維を0.1〜1.0%の銅化合物または銅化合物の水溶液に浸漬させると繊維中のスルホン酸基は銅イオンまたは銅イオンと結合する。このとき銅イオンまたは銅イオン含有量は繊維中のスルホン酸基含有量の変更によつて任意に調整でき、たとえばスルホン酸基含有量を0.1〜3ミリ当量/g繊維に変更した場合、スルホン酸基を全部銅イオンと結合させたとすると0.003〜0.1g/g繊維の銅イオンを含有する殺菌性繊維が得られる。

もちろんスルホン酸基の一部が銅イオンまたは銅イオンと結合するようにして繊維中の銅イオンまたは銅イオン量を調整することも可能である。

なおここに使用する銅化合物および銅化合物としては水溶性であることが好ましく、例えば銅

(6)

に、塩化銅、硝酸銀、酢酸銀、などがあげられる。

以上本発明の殺菌性繊維としてアクリル繊維を引用する場合について述べたが、スルホン酸基を有したポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン系繊維にも十分適用できる。

本発明の殺菌性繊維の殺菌効果はいうまでもなく繊維中に含まれる銅イオンまたは銀イオンの溶出にもとづくものであり、たとえば銅線のもつ殺菌効果と同じである。

そして本発明の殺菌性繊維は通常の繊維と同様に紡糸、編織が可能であり、用途に応じて種々の形態に加工できる。このため本発明の繊維は通常のアクリル繊維と混紡してソックスとするなど衣料分野での利用価値はきわめて高い。

また本発明の繊維は一般衣料用途の外に各種の産業材料用、たとえばロープ、ネットなどの水産用途、土木建築用途などで微生物による腐敗を防止するために混紡あるいは交織織としても使用できる。

なお、通常の繊維と同様に用途に応じて種々の

(7)

で、塩酸アルミニウム 1.0 重量% を含む 9.5% の熱水中で 5 倍に延伸し、充分水洗し、油剤処理後 1.0% の収縮を与えながら 150℃ で乾燥して線度 9.5 デニールの繊維を得た。(繊維 A)

このようにして得た繊維 A のイオン交換能を測定したところ、0.71 ミリ当量/g 繊維であつた。

上記繊維 A を 1.0 重量% の塩酸水溶液中に室温で浸漬、5 分間攪拌の上繊維をとり出し、蒸留水で充分洗浄し繊維を再生処理した。(繊維 B) 次にこの繊維 B を 2.2 重量% の塩酸銅水溶液中に室温で浸漬、5 分間攪拌の上繊維をとり出し、蒸留水で充分洗浄した後 105℃ で熱風乾燥して繊維に銅処理を施した。(繊維 C)

繊維 C の銅含有量は次のようにして調べた。

繊維 C 3.0 グラムをとり 1.0 重量% の塩酸水溶液 0.5 l 中に室温で浸漬、5 分間攪拌の上繊維をとり出し残液の銅イオン濃度を測定したところ 137.0 ppm であつた。一方繊維 B を 105℃ で乾燥し、同様にして銅イオン濃度を測定したが、銅イオンは検出されなかつた。

(9)

特開 昭 52-92000 (3)
形態に加工した後、銅イオンまたは銀イオンを含む水溶液に浸漬することによつて銅イオンまたは銀イオンを含有する殺菌性のすぐれた繊維製品とすることも可能である。

また、長期間使用した後、再度銅イオンまたは銀イオンを含む水溶液で処理することによつて殺菌効果を再生させることが可能である。

以下実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

アクリロニトリル 93.5 モル%、ナトリウムスルホプロピルメタクリレート 5.0 モル%、グリンジルメタクリレート 1.5 モル% からなる単體混合物をジメチルスルホキシド (DMSO) 中で溶液重合を行なつた。重合開始剤としてはアゾビスジメチルバレロニトリル 0.005 モル% を使用し、全単體仕込み濃度 22.2 重量%、重合温度 50℃ で 2.2 時間重合し 29.5 poise/45℃ の重合体溶液が得られた。

この重合体溶液を炭酸マグネシウム 1.0 重量% を含む DMSO-水系凝固浴中に 35℃ で吐出し、次の

(6)

この結果から繊維 C の銅含有量 0.70 ミリ当量/g 繊維であり、銅処理により繊維中の含有スルホン基の 98.6% が銅で置換されたことになる。

実施例 2

実施例 1 の繊維 B 60 グラムを 0.14 重量% の硝酸銀水溶液 50.0 グラム中に室温で浸漬し、5 分間攪拌の上繊維をとり出し、蒸留水で充分洗浄したのち 105℃ で乾燥した。(繊維 D)

繊維 D 中の銀含有量を放射化分析法により調べたところ、0.69 ミリ当量/g 繊維であつた。

実施例 3

実施例 1 の銅処理繊維 C を用いて水中での銅イオンの溶出量を調べた。この繊維 2.00 グラムを蒸留水 60 l に室温で浸漬、充分攪拌の上繊維をとり出し、残液中の銅イオン濃度を測定した。この結果から銅イオンの溶出量を求めた。またとり出した繊維を遠心脱水機を用いて充分脱水したもののについて同様にして銅処理実験を行ないそれぞれ銅イオンの溶出量を求めた。

この結果を表 1 に示す。

表 1

溶出テスト回数	浸漬の銅イオン濃度 (ppb)	銀イオン溶出量 ($\mu\text{g/g}$ 繊維)
1 回目	24.0	7.20
2 回目	22.8	6.85
3 回目	19.2	5.75
4 回目	21.5	6.40
蒸留水ブランク	0	-

一方実施例 2 の銀処理繊維 D を用いて前記同様に水中で作用させ、溶出後の繊維中の銀含有量の測定結果から銀イオン溶出量を求めたところ、表 2 に示すような結果が得られた。

表 2

テスト回数	溶出後の繊維中の銀 残存量(ミリ当量/g繊維)	銀イオン溶出量 ($\mu\text{g/g}$ 繊維)
1 回目	0.044×10^{-3}	4.75
2 回目	0.040×10^{-3}	4.32
3 回目	0.039×10^{-3}	4.21
4 回目	0.038×10^{-3}	4.10
蒸留水ブランク	0	-

(1)

これらの結果を表 3 に示す。

表 3

繊維	珪藻類繁殖状態			
	1 日後	3 日後	4 日後	7 日後
繊維 C	×	×	×	×
繊維 D	×	×	×	×
ブランク	×	△	○	◎

注) × 珪藻類存在せず △ 珪藻類少量存在
 ○ 珪藻類多量存在 ◎ 珪藻類肥大化した珪藻類多量存在

この結果から明らかなように、本発明品には珪藻の繁殖を抑制する性能を有することがわかる。

実施例 5

実施例 1 で得た繊維 C を用いて細菌水に対する作用を調べた。

珪藻類 2.0g を圧力 12 ポンド、温度 121℃ の高圧滅菌器を用いて 15 分間処理して滅菌した珪藻類を細菌数約 40000 個/ml を含む細菌水 20 ml 中に 15℃ で 24 時間浸漬作用させた後、液の

これらの結果から繊維 C および D は銀イオンまたは銀イオンを徐々に溶出し、同繊維の銅または銀含有量からすればかなりの長時間にわたって銅または銀イオンの溶出が続くものと考えられる。

実施例 4

実施例 1 で得た繊維 C を用いて、産業用水、産業排水等に繁殖する珪藻類への作用を調べた。

珪藻類が生息する産業排水を採取し、静置して得た上澄液 0.4ℓ に珪藻類の栄養源としてエチレングリコール 0.1g を加えた混合液を作成し、別に準備した空気供給管を備えた硝子製容器に注入した。空気供給管には繊維 C 2.0g を巻付け、繊維が完全に混合液中に浸漬するように固定した。この空気供給管を通して硝子製容器内の混合液中に常時 1.2 ℓ/分 ~ 2.3 ℓ/分の空気を供給しながら混合液中の珪藻類の繁殖状態を観察した。

同様にして実施例 2 で得た繊維 D についても珪藻類の繁殖状態を観察した。

なお比較のため空気供給管に何もとりつけない場合(ブランク)についても調べた。

(2)

一部をとり生菌数を求めた。

同様にして実施例 2 で得た繊維 D についても細菌水に対する作用を調べた。

なお、従来から市販されている脱脂綿を用いて同様の実験を行なった。

これらの結果を表 4 に示す。

表 4

繊維	作用後の生菌数(個/ml)
繊維 C	130
繊維 D	0
市販脱脂綿	50000

この結果から明らかなように、本発明品は細菌の生活を著しく阻害する性能を有することがわかる。

実施例 6

スチレン-ビニルトルエン共重合体(共重合比 4:1)、ポリプロピレン、ジオクチルテレフタレートと混合重合比 9:9:2 で 230℃ で混合し、溶融紡糸して得た未延伸糸を熱ビン温度 80℃

熱板温度130℃で6倍に熱延伸して単糸デニール45デニールの繊維を得た。

この繊維をメタノールで抽出し、ジオクチルテレフタレート抽出した。ついでこの繊維40gをパラホルムアルデヒド50g、蒸留水50mlからなる架橋液中に浸漬し、温度85～90℃で2時間架橋反応を行なった上、繊維を取り出し十分水洗し、乾燥した。この乾燥糸0.50gをトルエン100mlに浸漬し2時間還流後ただちに戸過し、乾燥した上で糸残量を求めたところ0.42gであつた。次に、この繊維1.5gを取り硫酸銀5gを硫酸4.95gに溶解したスルホン化液に浸漬し、温度85～90℃で30分間処理した上繊維を取り出し十分水洗し乾燥して繊維20gを得た。

この繊維を実施例1と同様の銅処理を行ない、この繊維の銅含有量を求めたところ、220ミリ当り/g繊維であつた。

次にこの銅処理繊維について実施例4と同様に産乳排水中での結核菌の繁殖状態を観察したところ、7日経過後でも結核菌は全く生成しなかつた。